

JP59064647

Publication Title:

POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

Abstract:

Abstract of JP59064647

PURPOSE:To provide the titled compsn. which gives moldings having characteristics such that the surface is hardly marred and hardly whitened even when marred, by blending polypropylene, polyethylene, a silane-treated inorg. filler and pref. further an unsaturated acid-modified polyolefin in a specified ratio. **CONSTITUTION:**40-90wt% polypropylene having a melt index of 2-50g/10min and a density of 0.89-0.92g/cm³; 5-20wt% polyethylene having a melt index of 0.2-20g/10min and a density of 0.92-0.965g/cm³; and 5-50wt% silane-treated (e.g. aminosilane-treated) inorg. filler are blended together. Pref. further an unsaturated acid-modified polyolefin is mixed with said blend to obtain the desired polypropylene resin compsn. Said unsaturated acid-modified polyolefin can be obtd. by reacting polyethylene with an unsaturated carboxylic acid or its anhydride in the presence of a peroxide in a solvent or in a molten state. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—64647

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和59年(1984)4月12日
C 08 L 23/10		6609—4 J	
C 08 K 9/06	C A M	7342—4 J	発明の数 2
C 08 L 23/26		6609—4 J	審査請求 未請求
//(C 08 L 23/10 23/04)		6609—4 J	(全 5 頁)

⑭ ポリプロピレン樹脂組成物

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1218
番地の2

⑯ 特 願 昭57—174593

⑰ 発 明 者 島崎敏文

⑱ 出 願 昭57(1982)10月6日

市原市姉崎892番地

⑲ 発 明 者 野村学

⑳ 出 願 人 出光石油化学株式会社

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660

東京都千代田区丸の内三丁目1

番地

番1号

㉑ 発 明 者 友松龍蔵

㉒ 代 理 人 弁理士 久保田藤郎

明 細 書

1. 発明の名称

ポリプロピレン樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリプロピレン40～90重量％、ポリエチレン5～20重量％およびシラン処理した無機充填材5～50重量％からなるポリプロピレン樹脂組成物。

(2) シラン処理がアミノシラン処理である特許請求の範囲第1項記載のポリプロピレン樹脂組成物。

(3) ポリプロピレン40～90重量％、ポリエチレン5～20重量％およびシラン処理した無機充填材5～50重量％からなる配合物に不飽和酸変性ポリオレフィンを混合してなるポリプロピレン樹脂組成物。

(4) 不飽和酸変性ポリオレフィンの混合量が、シラン処理した無機充填材に対して0.1～10重量％である特許請求の範囲第3項記載のポリプロ

ピレン樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、剛性、耐衝撃性、成形性に優れ、かつ成形品表面が傷つきにくく、しかも成形品表面が傷ついても極めて白化しにくいという特性を有するポリプロピレン組成物に関する。

近年、自動車分野、家電分野等において無機充填材を配合したポリプロピレン組成物が多量に使用され始めた。無機充填材配合ポリプロピレン組成物は、耐熱性、剛性、寸法安定性等が優れているが、成形品表面が傷つくと著しく白化し、商品価値を低下させるという欠点を有する。そこで、傷つき難白化性の優れたポリプロピレン組成物を開発すべく種々の試みが行なわれているが、未だ満足できる結果が得られていない。

本発明者らは、傷つき難白化性について種々の検討を行なった結果、驚くべきことにポリプロピレン、ポリエチレン、シラン処理した無機充填材、好ましくは更に不飽和酸変性ポリオレフィンを各所定量配合することにより成形品表面が傷つき

にくいと共に、たとえ傷ついても僅めて白化しにくいという特性を有するポリプロピレン組成物が得られることを見出した。

すなわち本発明は、ポリプロピレン40～90重量%、ポリエチレン5～20重量%、シラン処理した無機充填材5～50重量%からなるポリプロピレン樹脂組成物およびさらにこの組成物に不飽和酸変性ポリオレフィンを混合してなるポリプロピレン樹脂組成物である。

本発明の組成物の成分であるポリプロピレンは、本組成物のベースとなるものであり、通常はメルティンデックス(MI)2～50g/10分、密度0.89～0.92g/cm³のものが用いられる。一般的にはプロピレンの単独重合体が好適であるが、他の α -オレフィンを15重量%以下含有させたプロピレンのブロックまたはランダム共重合体を用いることもできる。本組成物中におけるポリプロピレンの配合量は、ポリエチレンとシラン処理した無機充填材との合計量の残量であり、通常は組成物全体の40～90重量%、好ましくは45

～85重量%である。40重量%未満ではポリプロピレン本来の物性を失うことになるため好ましくない。

本発明の組成物の成分であるポリエチレンは、MI 0.1～20g/10分、好ましくは0.4～18g/10分、密度0.92～0.965g/cm³、好ましくは0.94～0.96g/cm³のものが用いられ、炭素数4～8のオレフィンを15重量%以下含有する共重合体であつてもよい。特に好ましいポリエチレンはMIが1～15g/10分の高密度ポリエチレンである。

本組成物中におけるポリエチレンの配合量は、組成物全体の5～20重量%、好ましくは7～18重量%である。配合量が5重量%未満では白化防止の効果が小さく、20重量%を越えると組成物の剛性、耐熱性が低下すると共に、表面硬度が低下し傷つき易くなるため好ましくない。

本発明の他の成分であるシラン処理した無機充填材は、無機充填材をシランカップリング剤で処理したものである。無機充填材としては、タルク、

炭酸カルシウム(重質、軽質、膠質等)、マイカ、ガラス繊維、硫酸バリウム、けい酸カルシウム、クレー、炭酸マグネシウム、ウオラストナイト、アルミナ、シリカ、酸化鉄、硫酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラス粉末、ホワイトカーボン、中空ガラス球、けい砂、けい石、カーボンブラック、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、白鉛、塩基性炭酸マグネシウム、アスベスト、ゼオライト、モリブデン、酸化チタン、けいそう土、セリサイト、シラス、黒鉛、水酸化カルシウム、亜硫酸カルシウム、石膏繊維、炭素繊維、石英粉、ペントナイト、金属ホイスカー、硫酸ソーダ等の1種または2種以上を適宜選択して用いる。

これらの中で特に好ましいものは、比表面積20000cm²/g以上のタルク、平均粒径250 μ 以下のマイカ、平均粒径2 μ 以下の炭酸カルシウム、繊維長0.01～10mmのガラス繊維、石こう繊維、炭素繊維、けい酸カルシウム繊維、ウオラストナイト繊維等である。

シラン処理する場合は、無機充填材をシランカップリング剤溶液中で浸漬等してあらかじめシラン処理することが好ましいが、混練時に無機充填材とシランカップリング剤を同時に投入混合して処理してもよい。

シランカップリング剤としては、一般式(X)_n-Si-(Y)_mで表わされる二官能性シランを用いる。ここでXは無機充填材反応性基を示し、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハライド基等がある。Yは酸反応性基を示し、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、ハライド基等がある。n、mは1～3の整数であり、n+m=4である。シランカップリング剤の例としては、エポキシエチルトリエトキシ・シラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシ・シラン、グリシドキシエチルトリエトキシ・シラン、1・2-エポキシブチルトリエトキシ・シラン、1・2-エポキシプロピルトリエトキシ・シラン、 β -(3・4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシ・シラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシ・シラン、アミ

ノエチルトリエトキシ・シラン、 γ -アミノブチルトリエトキシ・シラン、ビス(β -ヒドロキシエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシ・シラン等をあげることができる。これらの中でも特にアミノ基を有するものが好ましい。

シラン処理量は、無機充填材に対して通常0.1～5重量%、好ましくは0.2～3重量%である。また、本組成物中におけるシラン処理した無機充填材の配合量は、組成物全体の5～50重量%、好ましくは7～40重量%、更に好ましくは10～35重量%である。配合量が5重量%未満では組成物の剛性が低下し、50重量%を越えると衝撃強度が低下し実用に供し得なくなる。

本出願に係る第2の発明は、上記の第1の発明の組成物に、更に不飽和酸変性ポリオレフィンを混合してなる組成物であり、傷つき難白化性が一段と優れているものである。

ここで不飽和酸変性ポリオレフィンはポリオレフィン、特にポリエチレンやポリプロピレンを溶媒中あるいは熔融状態で過酸化物の存在下および

必要に応じてジエンモノマーを主成分とする液状ゴムを加えて不飽和カルボン酸またはその無水物と反応させることによつて得られるものである。この反応に用いられる不飽和カルボン酸としては、たとえばアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アングリカ酸などがあり、これらの無水物も同様に使用できる。不飽和酸変性ポリオレフィン中の不飽和カルボン酸またはその無水物の付加量は0.1～15重量%、望ましくは0.5～10重量%である。特に好ましいものは、無水マレイン酸またはアクリル酸を1～5重量%付加した変性ポリプロピレンである。

本組成物中における不飽和酸変性ポリオレフィンの混合量は、シラン処理した無機充填材に対して10重量%以下、好ましくは0.1～5重量%である。配合量が10重量%を越えると組成物の衝撃強度が低下するため好ましくない。

本発明の組成物には必要に応じて各種の添加剤、

たとえば酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等を適宜加えることができる。

本発明の組成物を製造するにあたっては、各成分を所定量配合し、乾混・融混併用法、多段階融混合法、単純溶融混合法等によつて十分に混練すればよい。混練は、バンバリミキサー、コニーダー、押出機、二軸混練機等を用いて行なうことができ、温度180℃以上、好ましくは210℃以上で行なう。

本組成物から成形品を製造する場合は、射出成形法、押出成形法等種々の成形法が適用できる。

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、従来の無機充填材配合ポリプロピレン組成物と異なり、成形品表面が傷つきにくく、かつ極めて白化し難いという優れた特性を有する上に、剛性、耐熱性等も優れている。それ故、本発明のポリプロピレン樹脂組成物は自動車部品、弱電用部品等の製造原料として好適に利用できる。

次に本発明の実施例を示す。

実施例1～28、比較例1～12

ポリプロピレン、ポリエチレン、シラン処理した無機充填材および不飽和酸変性ポリオレフィンを所定量ドライブレンドした後、二軸混練押出機を用いて230℃で混練し、ポリプロピレン樹脂組成物を得た。この組成物の難白化度、曲げ剛性を測定した結果を第1表および第2表に示す。なお、使用した原料の詳細および難白化度と曲げ剛性の測定方法は以下の通りである。

II-PP : プロピレンホモポリマー (MI = 8g/10分)

B-PP : プロピレンブロックコポリマー

(エチレン含有量 7.5 wt%, MI = 7g/10分)

HDPE^① : 高密度ポリエチレン (MI = 1g/10分,

密度 0.964)

HDPE^② : 高密度ポリエチレン (MI = 14g/10分,

密度 0.965)

LDPE : 低密度ポリエチレン (MI = 2g/10分,

密度 0.92)

シラン処理 : γ -アミノプロピルトリエトキシシラン水溶液中に無機充填材を浸漬して処理した。

タルク：比表面積 $2800.0 \text{ cm}^2/\text{g}$ ，平均粒径 2μ ，シラン処理量 0.5 重量%

マイカ：325メッシュバス90重量%，平均フ
レーク径 40μ ，シラン処理量 0.5 重量%

炭カル：平均粒径 1.75μ の重質炭酸カルシウム，
シラン処理量 1.0 重量%

ガラス繊維：長さ 3 mm ，直径 13μ のチョップド
ストランド，シラン処理量 0.5 重量%

変性PP^①：プロピレンホモポリマーに無水マレイ
ン酸が5重量%付加したもの

変性PP^②：プロピレンホモポリマーにアクリル酸
が6重量%付加したもの

変性PE：高密度ポリエチレンに無水マレイン酸
が2.5重量%付加したもの

難白化度

テーバースクラッチ試験機を用いて、 150 g
の荷重を加えながら試験片上にカッターで傷をつ
けた。次に略視野型偏光顕微鏡を用い、傷部に一
定光量のハロゲン光を 45° 方向からリング状に入
射させ、その散乱光量を鉛直方向でキャッチし、

電流値に変換した。この電流値を次式に代入して
難白化度とした。

$$\text{難白化度} = \frac{A}{B} \times 100 \quad \left\{ \begin{array}{l} A: \text{無傷部の測定値} \\ B: \text{傷部の測定値} \end{array} \right.$$

なお、難白化度と目視白化度との関係は次のと
おりである。

難白化度	目視白化度
95以上	白化が認められない
85～95未満	ほとんど白化が認められない
70～85未満	わずかに白化が認められる
55～70未満	白化が明確に認められる
55未満	かなり白化している

曲げ剛性

ASTM-D790に準拠



第 1 表

		ポリプロピレン		ポリエチレン			シラン処理無機充填材				難白化度	曲げ剛性
		H-PP	B-PP	HDPE ^①	HDPE ^②	LDPE	タルク	マイカ	炭カル	ガラス繊維		
実 施 例	1	65		10			25				85	26,100
	2	65		15			20				89	22,100
	3	60		15			25				87	25,300
	4	60			15		25				87	25,700
	5	60				15	25				83	23,900
	6	60		10				30			88	34,900
	7	60		10					30		78	22,100
	8	70		10					20		81	20,000
	9	75		15						10	93	29,300
	10		50	15			35				73	25,300
	11		55	15			30				75	24,100
	12		60	10				30			77	26,500
	13	30	30	15			25				79	23,400
比 較 例	1	30		20			50				45	36,900
	2	95		1			40				30	38,800
	3	55		25			20				87	17,200
	4	65		10			25*				56	23,100
	5	85		15			2				92	13,000
	6	40		5			55				39	41,000

* タルクは未処理

第 2 表

		ポリプロピレン		ポリエチレン			シラン処理無機充填材				変性ポリオレフィン			離白化度	曲げ剛性
		H-PP	B-PP	HDPE ^①	HDPE ^②	LDPE	タルク	マイカ	炭カル	ガラス繊維	変性PT ^①	変性PP ^②	変性PP		
実 施 例	14	65		10			25				3			91	24,500
	15	65		15			20				3			94	21,000
	16	60		15			25				3			91	24,100
	17	60			15		25				3			91	24,200
	18	60				15	25				3			88	22,500
	19	60		10				30			3			93	33,200
	20	60		10					30		3			84	26,000
	21	70		10					20		3			87	23,200
	22	75		15						10	3			98	34,500
	23	65		10			25					5		93	34,000
	24		50	15			35				3			75	24,000
比 較 例	25		55	15			30				3			77	22,900
	26		60	10				30			3			79	25,000
	27	30	30	15			25				3			81	21,800
	28	65		10			25						3	90	23,800
比 較 例	7	30		20			50				3			33	35,200
	8	95		1			40				3			44	37,500
	9	55		25			20				3			92	19,000
	10	65		10			25*				3			67	20,100
	11	85		15			2				3			99	12,900
	12	40		5			25				3			69	39,700

* タルクは未処理